

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-261186

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

H05K 9/00
C23C 18/31
C25D 3/38
C25D 7/00
G03F 7/40
// C23C 28/00

(21)Application number : 11-109877

(71)Applicant : MIKUNI COLOR LTD

(22)Date of filing : 11.03.1999

(72)Inventor : YAMAWAKI KAZUMASA
ARATA SATORU
KADOWAKI TETSU HARU

(54) MANUFACTURE OF ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELDING TRANSPARENT MATERIAL**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a transparent electromagnetic shield material at a high productivity which has a high electromagnetic shield property, high transparency and high clearness.

SOLUTION: A photosensitive sheet is composed of a bond layer contg. electroless-plating catalyst metal grains or a metal compd. at least on the surface, an electroless metal plating layer, a photo resist layer laminated in this order on the surface of a plastic film, the photo resist layer of the sheet is pattern-exposed and developed, a metal is electroplated on the electroless plating layer only in openings of the resist, and only the resist layer at the resist pattern is simultaneously transferred to a substrate, together with the bond layer. The metal pattern has a line width of 15-40 μm and a line pitch of 100-400 μm , the bond layer is 0.03-2.5 μm thick, the electroless metal plating layer is 0.05-1.0 μm thick, and the electroplated metal layer is 2-15 μm thick.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-261186

(P2000-261186A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 K 9/00		H 0 5 K 9/00	V 2 H 0 9 6
C 2 3 C 18/31		C 2 3 C 18/31	A 4 K 0 2 2
C 2 5 D 3/38	1 0 1	C 2 5 D 3/38	1 0 1 4 K 0 2 3
	7/00		Z 4 K 0 2 4
G 0 3 F 7/40	5 2 1	G 0 3 F 7/40	5 2 1 4 K 0 4 4
審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-109877

(22) 出願日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(71) 出願人 591064508

御国色素株式会社

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1

(72) 発明者 山脇 一正

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御
国色素株式会社内

(72) 発明者 安良田 悟

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御
国色素株式会社内

(72) 発明者 門脇 徹治

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御
国色素株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明電磁波シールド部材の作製方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い電磁波シールド性と透明性及び鮮明性を両立させた透明電磁波シールド部材を生産性良く作製すること。

【解決手段】 プラスチックフィルムの表面に設けられた、無電解メッキ触媒用金属粒子あるいは金属化合物を少なくとも表面に存在する結合体層上に無電解金属メッキ層を設け、その後更にその上層にフォトリソ層を設けた感光性シートのフォトリソ層をパターン露光、現像し、該レジストの開口部の無電解メッキ層上のみに、金属を電解メッキし、該結合体層ごと、該レジストパターン部においてはレジスト層のみを同時に基板上に転写するするが、

・ 金属パターンが、ライン巾が15~40μm、且つラインピッチ間が100~400μm。

・ 該結合体層の膜厚が0.03~2.5μm

・ 該無電解金属メッキ層の膜厚が0.05~1.0μm

・ 該電解金属メッキ層の膜厚が2~15μm。

であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルムの表面に設けられた、無電解メッキ触媒用金属粒子あるいは金属化合物を少なくとも表面に存在する結合体層上に無電解金属メッキ層を設け、その後更にその上層にフォトリソ層を設けた感光性シートのフォトリソ層をパターン露光、現像し、該レジストの開口部の無電解メッキ層上のみ、電解メッキ法により金属メッキを行い、その後金属パターン部においては、該結合体層ごと、該レジストパターン部においてはレジスト層のみを同時に基板上に転写する金属パターン形成方法において、

- ・ 電解金属メッキ形成による金属パターンが、該ライン巾が15～40 μm 、且つラインピッチ間が100～400 μm の範囲のメッシュパターン。
- ・ 該結合体層の膜厚が0.03～2.5 μm
- ・ 該無電解金属メッキ層の膜厚が0.05～1.0 μm
- ・ 該電解金属メッキ層の膜厚が2～15 μm

であることを特徴とする上記金属パターン形成を利用した透明電磁波シールド部材の作製方法。

【請求項2】 請求項1において、該結合体が水膨潤性の水性樹脂層であることを特徴とする透明電磁波シールド部材の作製方法。

【請求項3】 請求項1において、該結合体が炭素-炭素、炭素-窒素の二重結合あるいは三重結合、並びにキレート錯体を形成することが出来るOH-、SH-、COOH基をゆうする、非水系樹脂であることを特徴とする透明電磁波シールド部材の作製方法。

【請求項4】 請求項3において、該結合体層が無電解メッキ処理の触媒として作用する金属の塩を含有する有機重合体層であり、塗工後に還元処理工程により該有機結合体層のすくなくとも表面に無電解メッキ処理の触媒を有することを特徴とする透明電磁波シールド部材の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に、電子材料分野や建材分野等における、光透過型の電磁波シールド部材を作製する上において有効な金属パターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、微細金属パターン加工技術の応用として、プラズマディスプレイパネルの前面フィルタ用透明電磁波シールドフィルム作製への応用が提案されている。以下、該電磁波シールドフィルムを例に従来技術を説明する。

【0003】 薄型、大画面テレビの実現に向けて、各種のフラットディスプレイパネルが開発されており、その中でも、特にプラズマディスプレイパネル（以下PDP）が注目されている。その理由は、現在主流のCRT

では困難な薄型やTFT液晶では困難な大画面化がPDPでは容易に達成出来るからである。一方、PDPは、プラズマ放電を利用しているため、CRTやTFTと比較すると画面から放射される電磁波量が多く、VCCI規制を満足することが難しい。画面から放射される電磁波をシールドするには、前面フィルタに導電性層を形成することが挙げられる。一方、電磁波シールド用フィルタは、PDP画面の前面に装着されるため透明性にも優れていなければならない。その結果として、透明導電性膜を使用する方法が提案されているが、この方法では、透明性及び画質は優れているが、表面抵抗が金属にくらべると高いためシールド性が劣る結果となる。一方、ポリエステル繊維に無電解メッキを施した導電性繊維メッシュ方式では抵抗が低いためシールド性は優れているが、繊維径が40 μm 程度が限界であり、しかもラインピッチを粗くすることが製造プロセス上困難なため、メッシュの開口率が低く透明性が劣るという欠点がある。

【0004】 一方、従来、プラスチックフィルムの表面に設けられた、無電解メッキ物理現像核用金属粒子あるいは金属化合物を含有する水膨潤性の水性樹脂層を設け、その上に無電解金属メッキ層を設け、その後更にその上層にフォトリソ層を設けた感光性シートのフォトリソ層をパターン露光、現像し、該レジストの開口部の無電解メッキ層上のみ、電解メッキ法により金属メッキを行い、その後金属パターン部においては、該水溶性樹脂層ごと、該レジストパターン部においてはレジスト層のみを同時に基板上に転写する金属パターン形成方法は、特開平09-209161号明細書に詳述されている。また、このシステムの「仮支持体との密着が良好で、裏面のみが黒色の該水溶性樹脂と無電解メッキ銅複合膜の形成メカニズム」及び「電解メッキ膜部分の剥離メカニズム」に関しては、日本印刷学会誌；V.132 No.4（1995）25-32に詳述されている。しかしながら、これらの技術内容においては、プリント回路基板への利用のみが述べられているだけで、透明電磁波シールド部材への展開に関しては何ら述べられていない。また、該技術の特徴である無電解メッキ用触媒を含有する結合体層に関しても水膨潤性の水性樹脂層を特徴とするもので、非水膨潤性結合体層に関しては何ら述べられていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の技術を改良発展させることにより、開口率と電磁波シールド性及び像鮮明性を両立する微細加工された金属メッシュ電磁波シールド材を生産性の優れた簡便な方法で安価に作製することを目的にしたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、プラスチックフィルムの表面に設けられた、無電解メッキ触媒

用金属粒子あるいは金属化合物を少なくとも表面に存在する結合体層上に無電解金属メッキ層を設け、その後更にその上層にフォトレジスト層を設けた感光性シート
のフォトレジスト層をパターン露光、現像し、該レジストの開口部の無電解メッキ層上のみに、電解メッキ法により金属メッキを行い、その後金属パターン部においては、該結合体層ごと、該レジストパターン部においてはレジスト層のみを同時に基板上に転写する金属パターン形成方法において、

- ・ 電解金属メッキ形成による金属パターンが、該ライン巾が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 、且つラインピッチ間が $100 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲のメッシュパターン。
- ・ 該結合体層の膜厚が $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$
- ・ 該無電解金属メッキ層の膜厚が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$

・ 該電解金属メッキ層の膜厚が $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記金属パターン形成を利用した透明電磁波シールド部材の作製方法により達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。まず、本発明に用いられる仮支持体フィルムに関しては、前記特開平09-209161号明細書に述べられている種々のフィルムを使用することが可能であるが、汎用品で且つ寸度安定性の良好な厚み $50 \sim 200 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを使用するのが好ましい。

【0008】次に、無電解メッキ物理現像核用金属粒子あるいは金属化合物あるいはその後の還元処理工程により該機能を発揮する金属塩が少なくとも表面に存在する結合体層に関して説明する。まず初めに、本発明に使用される、無電解メッキ物理現像核用金属粒子あるいは金属化合物が少なくとも表面に存在する結合体層のバインダーが水膨潤性の水性樹脂層である場合には、前記特開平09-209161号明細書に、使用可能な、水膨潤性の水性樹脂、仮支持体と該水性樹脂との密着性を向上させるための下塗り層素材、及び無電解メッキ物理現像核用金属粒子あるいは金属化合物に関して詳細に述べられているが、これら素材に関しては、本発明においても使用可能である。特に水膨潤性の水性樹脂に関しては、該明細書実施例1に述べられている架橋剤で架橋されたゼラチン樹脂を使用するのが好ましい。

【0009】また、本発明に使用される、無電解メッキ触媒用金属粒子あるいは金属化合物を少なくとも表面に存在する結合体層のバインダーが非水性樹脂である場合には、該樹脂は金属との密着性を向上させるために、炭素-炭素、炭素-窒素の二重結合及び三重結合、並びにキレート錯体を形成することが出来る基、例えばOH-、SH-、COOH基を有する、例えば、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸に

もとづく重合体あるいは共重合体、あるいはヒドロキシル基有するポリエステルやポリアクリル酸エステル、ポリエステルイミド等種々のポリマーの使用が可能であるが、アクリロニトリル系樹脂やポリウレタン系樹脂が特に好ましい。

【0010】これら樹脂を溶解させる溶剤としては、例えば、該樹脂表面に化学メッキ用触媒を市販の処理剤で塩化Pd等の金属塩の活性化処理、その後の還元剤による還元処理工程をとうして、樹脂表面上に化学メッキ用触媒活性化処理をおこなう場合には、従来公知の種々の溶剤の使用が可能である。また、樹脂中に該金属塩を含有させ、塗膜形成後、還元剤により還元処理工程をとうして、樹脂表面上に化学メッキ用触媒活性化処理をおこなう方法は、触媒形成の安定性及び生産性の観点から特に好ましいが、この場合には、通常極性溶媒が使用される。例えば、N、N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、等のアミド系、ピロリドン系複素環系カーボネート、ケトン系、などの溶剤をあげることが出来る。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。また、該塗膜の金属との密着を考慮した場合、塗膜表面に微細なポーア(孔)が形成されていることは非常に有効な手段である。この観点からすると、アクリロニトリル系樹脂やポリウレタン系樹脂をDMFを含有する溶剤で形成された塗液を使用することが好ましい。また、これら樹脂は必要に応じてエマルジョンタイプとして使用してもよい。また、これら塗膜の仮支持体上への膜形成に関しては、該結合体の膜厚は $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$ が好ましい。また、従来公知の種々の塗布方式が使用可能であるが、薄膜塗布であることから、バーコーター方式での塗工が特に好ましい。

【0011】また、これら塗膜は、仮支持体との密着向上のため、特開平09-209161号明細書に述べられているような下塗り層を設けた仮支持体上に設けてもよい。

【0012】無電解メッキの触媒形成、及び無電解メッキ処理方法に関しては従来公知の方法が使用出来る。例えば、これらは前述の特許明細書や「表面処理技術総覧」(株)技術資料センター、1987/12/21初版、P281~422)等に述べられている。また、本発明に使用される無電解金属メッキ液による金属膜の形成に関しては、汎用性及びコストの点から銅やニッケル膜が好ましい。また、電解メッキ液による金属膜の形成に関しては、汎用性、コストのみならずシールド性の観点から銅あるいは銅/ニッケル多層メッキ膜が好ましい。

【0013】本発明において、無電解メッキ触媒用金属粒子あるいは金属化合物を少なくとも表面に存在する結合体層の塗膜の膜厚は重要である。該結合体層の膜厚は $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。これ以上であ

ると転写剥離時、電解メッキ部分のメッシュ状パターンの該結合体ごとの剥離性がスムーズでなくなる。また、これ以下であると、電解メッキ工程段階で、内部応力が働き金属膜が剥がれるトラブルが発生しやすい。より好ましくは、0.05～1.0 μ mの範囲である。

【0014】また、無電解金属メッキ層の膜厚に関しては、0.05～1.5 μ mの範囲が好ましい。これ以上であると、メッキ処理に時間がかかるのみならず、仮支持体上への全面メッキであるが故に、内部応力がかかり易く無電解金属メッキ処理工程時の段階で金属膜が剥がれるというトラブルが発生し易い。また、この範囲以下であると後工程の電解メッキ工程において、電解メッキされなかったり、あるいは均一な膜が得られない等のトラブルが発生し易い。特に、0.1～0.8 μ mの範囲が好ましい。

【0015】無電解メッキ層上にはフォトレジスト層が設けられる。通常光硬化タイプのフォトレジストが使用される。光硬化タイプの感光性レジストとしては、従来公知の種々のフォトポリマーが使用可能であるが、本発明に使用される光硬化型フォトポリマーは、厚膜レジストであること、高感度であるべきこと、耐メッキレジスト性があること、出来るだけ安価であること、等から光重合タイプのフォトポリマーを使用することが好ましい。特にこれらの要件を満たすものとして、例えば、

「フォトポリマー・テクノロジー」(日刊工業新聞社発刊、1988/12/30初版)P364-380、P401-423に述べられている、プリント配線基板に使用される光重合タイプの感光性樹脂が好ましい。このようなフォトポリマーは、感光性ドライフィルムの形で、あるいは、液状レジストの形で、溶剤現像タイプあるいは炭酸ソーダ等のアルカリ水現像タイプとして、各社から市販されているが、本発明の使用に際してはアルカリ水現像タイプのドライフィルムレジストあるいは液状レジストを使用するのが好ましい。更に、メッキ用レジストとして利用されているものが特に好ましい。また、フォトレジスト層の膜厚は通常5～25 μ mが好ましい。

【0016】上記フォトレジストまでを設けた、本発明の感光性転写シートを用いて、マスク原稿をとうして露光、現像する方法は、従来印刷分野やプリント回路分野でしられている種々の紫外線露光機を使用することができる。

【0017】本発明の金属パターン形状はメッシュパターンである事を特徴とする。一般に、開口率はメッシュのラインピッチ(a)とライン巾(b)から目安として、開口率(%)=($(a-b)^2/a^2$) $\times 100$ で表される。このことから、メッシュラインが視覚的に余り目立たなく且つ少なくとも開口率を65%以上にするには、メッシュライン巾が15～40 μ m、メッシュラインピッチが100～400 μ mが好ましい。また例え

ば、ラインピッチ250 μ m、メッキ銅膜厚12 μ mにおいて、ライン巾と開口率及びシールド性の関係を見ると、ライン巾に対するシールド性の変化より開口率の変化の方が大きい。これはライン巾の微細化の効果が大きいことを示している。ライン巾の微細加工に対して本発明に於いて使用されるアディティブ法による金属メッキパターン形成はエッチング法等に比べて非常に有効である。

【0018】本発明の透明電磁波シールド部材は転写剥離時に、メッシュ金属パターン部においては該結合体層ごと、該レジストパターン部においてはレジスト層のみを同時に基板上に転写することが特徴であるが、この効果を以下に説明する。例えば、転写時メッシュパターンのみが転写され、レジスト層が転写されないような場合には、透明性の低下とフィルターをとうして見たときの画像のひずみ、すなわち鮮明性の劣化、が生じることである。ところが、本発明の場合には金属メッシュがない部分はレジストで埋まって平滑であるため透明性や鮮明性を劣化させる事に対して非常な改善効果を発現する事が出来る。

【0019】金属メッシュとレジストが一体化されて転写された系における、像鮮明性と金属メッシュの断面積の関係は断面積が小さいほど像鮮明性は高い。それゆえ、ライン巾を微細化するのみならず、電解金属メッキ膜厚を薄くすることが効果的である。しかしながら、転写剥離時に内部応力によりメッシュパターンが結合体層ごと剥離されるようにするためには、好ましくは2 μ m以上の膜厚が必要である。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例にもとずいて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0021】実施例1

100 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの表面にコロナ処理を施し、ブタジエン/スチレン共重合体ラテックス(重量比=32/68、固形分43%)、13mL、2、4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンのナトリウム塩の1.6%水溶液9mL、ラウリルベンゼンスルホン酸1%水溶液1.6mL、蒸留水78mLの下塗層用液を、乾燥膜厚0.05 μ mになるように塗布した。この後、ゼラチン0.5gを蒸留水12.5gに加熱溶解させた水溶液と2、4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンのナトリウム塩の2%水溶液(架橋剤)0.164gとを混合して作製した水膨潤性樹脂層形成用塗布液を該下塗層上に乾燥膜厚0.08 μ mになるようにバーコート法により塗布、乾燥した。この後、メルテックス(株)社製無電解銅メッキ用各種処理剤を用い、指定の方法に従い架橋ゼラチン層にPd/Sn合金コロイドを核付けし、無電解銅メッキをおこない、ゼラチン層面に膜厚0.35 μ mの薄膜銅を全面に形成させた。次に、この無電解メッキ

薄膜銅を形成した仮支持体フィルムに、市販のメッキレジスト用光重合型ドライフィルムレジスト（レジスト膜厚 $10\mu\text{m}$ ）をラミネートした。この後、ライン巾が $20\mu\text{m}$ 、ラインピッチ間が $250\mu\text{m}$ 、のメッシュパターンのネガマスクを用いて、超高圧水銀灯露光装置により密着露光をおこない、その後、 1% 炭酸ソーダ水で現像し、未露光部のレジスト層を除去した。次に、電解銅メッキ液（硫酸銅 75g/l 、硫酸 190g/l 、塩素イオン 50ppm 及びメルテックス（株）社製化パーグリームPCM、 5ml/l ）中に浸漬し、 25°C 、 3A/cm^2 の条件でレジスト開口部に膜厚 $10\mu\text{m}$ の電解銅メッキ銅メッシュパターンを作製した。この後、該フィルムの銅メッキされた面を、ガラス基板上に、ガラス基板用熱接着中間膜シートとして市販されている可塑剤含有ポリビニルブチラルシート（積水化学K. K. 製）を介してガラス基板と熱圧着させ、ガラス基板上に仮支持体フィルムを剥離後、該硬化レジスト層（硬化レジスト層と無電解銅メッキ層の間で剥離）と銅メッシュパターン（無電解銅メッキ層ごと）を転写した。更に、もう一枚の上記の中間膜シートを介して、更なるガラス基板と

熱圧接着させ、金属メッシュパターンを挟み込んだ復層ガラス基板よりなる透明電磁波シールド部材を作製した。得られた透明電磁波シールド部材のシールド性は $1\sim 1,000\text{MHz}$ の周波数の範囲に亘って 50dB 、可視光透過率 75% を達成した。

【0022】実施例2

実施例1において、PET上に、ポリアクリロニトリル樹脂36重量部、反応性基を有するポリエステル樹脂のバイロン300（東洋紡K. K. 製）9重量部、硫酸パラジウム4重量部、N、N-ジメチルホルムアミド500重量部よりなる塗液を、乾燥膜厚 $0.3\mu\text{m}$ になるように塗布し、アルカリクリーナーを使用して脱脂処理をおこない、水洗したのち、 20g/l の次亜リン酸ソーダ水溶液を使用して 25°C 3分間還元処理をおこない、無電解金属メッキ用触媒を該層上に形成させた。これ以後は実施例1と同様に実施した。得られた透明電磁波シールド部材の性能は同じであった。

【発明の効果】上記の様に、高い電磁波シールド性と透明性及び鮮明性を両立させた透明電磁波シールド部材を生産性良く作製することが出来た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード (参考)

// C 2 3 C 28/00

C 2 3 C 28/00

E 5 E 3 2 1

Fターム(参考) 2H096 AA27 AA30 CA05 HA27 HA30
 4K022 AA13 AA16 AA41 BA08 BA14
 CA06 CA18 CA21 CA22 DA01
 EA04
 4K023 AA12 AA19 BA06 CA01
 4K024 AA03 AA09 AB03 AB17 BA12
 BB09 BB15 GA16
 4K044 AA16 AB02 BA06 BA21 BB02
 BB10 BB15 CA04 CA15 CA18
 5E321 AA04 BB23 BB41 BB44 GG05
 GH01